

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-055911

(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.Cl.

H01F 1/44  
 C08J 3/00  
 C08K 3/10  
 C08L 25/10  
 C08L 35/00  
 C08L101/00  
 // G01N 33/545

(21)Application number : 08-208533

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 07.08.1996

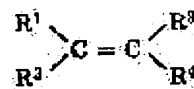
(72)Inventor : KIDO HIROTSUGU

## (54) NOVEL POLYMER CARRIER AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a magnetic powder superior in characteristics such as size uniformity, without dissociation of magnetic components, and manufacture thereof by burying the magnetic or labeling material in a polymer-made surface layer.

SOLUTION: A synthetic polymer material is used which swells with a usual solvent and/or has a glass transition temp. and is a polymer of a monomer having functional groups shown by the formula (R1, R2, R3 and R4 are independent groups and at least one of them is a group selected among -COOR, -NHR, -SO3R and -CONH2, R=CnH2n+1, n=0-5). Magnetic components buried in the polymer are metals, e.g. Fe, ferrite, Ni, Co, Cr, etc., and labeling material is a rare earth chelate of Eu, Sm, Tb etc. The magnetic or labeling material has a grain size of 10-1000&angst;, pref. 10-500&angst;.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-55911

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H01F 1/44		H01F 1/28	
C08J 3/00		C08J 3/00	
C08K 3/10		C08K 3/10	
C08L 25/10	KFV	C08L 25/10	KFV
35/00	LHT	35/00	LHT
審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全7頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平8-208533	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996) 8月7日	(72) 発明者	城戸 浩胤 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 新規な高分子担体およびその製造法

(57) 【要約】

【解決手段】 高分子材料の表層内部に磁性体または標識性物質を包埋してなる新規な包埋型高分子担体およびその製造方法。

【効果】 本発明の高分子担体は、磁性体または標識性物質が解離することなく、粒径が均一である等の優れた特性を有しており、各種の用途に利用可能である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子材料の表層内部に磁性体または標識性物質を包埋してなる包埋型高分子担体。

【請求項 2】 高分子材料が、合成高分子物質よりなる材料である請求項 1 記載の高分子担体。

【請求項 3】 合成高分子物質がポリスチレンまたはスチレンーブタジエン共重合体である請求項 2 記載の高分子担体。

【請求項 4】 高分子材料が球状体である請求項 1 記載の高分子担体。

【請求項 5】 球状体の粒径が  $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$  の範囲内である請求項 4 記載の高分子担体。

【請求項 6】 磁性体または標識性物質が高分子材料の表層から 25% の範囲内に包埋されている請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の高分子担体。

【請求項 7】 高分子担体が 2 官能性モノマーおよび／または多官能性モノマーの重合体により包含されてなる請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の高分子担体。

【請求項 8】 2 官能性モノマーがマレイン酸である請求項 7 記載の高分子担体。

【請求項 9】 高分子材料を、該高分子材料を膨潤させる性質を有する溶媒中で膨潤させ、膨潤した高分子材料に磁性体または標識性物質を導入し、その後当該溶媒を高分子材料を膨潤させない性質を有する溶媒を用いて除去することを特徴とする包埋型高分子担体の製造方法。

【請求項 10】 高分子材料が合成高分子物質よりなる材料である請求項 9 記載の製造方法。

【請求項 11】 合成高分子物質がポリスチレンまたはスチレンーブタジエン共重合体よりなる材料である請求項 10 記載の製造方法。

【請求項 12】 高分子材料を膨潤させる性質を有する溶媒が、アルコール類、エステル類、ケトン類またはハロゲン化炭化水素類である請求項 9 ～ 11 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 13】 高分子材料を膨潤させない性質を有する溶媒が冷水である請求項 9 ～ 12 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 14】 高分子材料を膨潤させる性質を有する溶媒の温度が、高分子材料のガラス転移温度  $\sim 5^\circ\text{C}$  の範囲内である請求項 9 ～ 13 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 15】 高分子材料を膨潤させない性質を有する溶媒の温度が、 $0 \sim 10^\circ\text{C}$  の範囲内である請求項 9 ～ 14 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 16】 高分子材料を溶媒中で該高分子材料のガラス転移温度付近まで加熱し、該加熱高分子材料に磁性体または標識性物質を導入し、その後、ガラス転移温度以下に冷却することを特徴とする包埋型高分子担体の製造方法。

【請求項 17】 高分子材料が合成高分子物質よりなる

材料である請求項 16 記載の製造方法。

【請求項 18】 合成高分子物質がポリスチレンまたはスチレンーブタジエン共重合体であるよりなる材料である請求項 17 記載の製造方法。

【請求項 19】 溶媒が水である請求項 16 ～ 18 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 20】 加熱温度が  $80 \sim 120^\circ\text{C}$  の範囲内である請求項 16 ～ 19 のいずれかに記載の製造方法。

10 【請求項 21】 冷却温度が  $0 \sim 5^\circ\text{C}$  の範囲内である請求項 16 ～ 20 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 22】 磁性体または標識性物質の導入を 2 官能性モノマーおよび／または多官能性モノマーの重合と同時に進行請求項 9 ～ 21 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 23】 2 官能性モノマーがマレイン酸である請求項 22 記載の製造方法。

【請求項 24】 2 官能性モノマーおよび／または多官能性モノマーの重合を重合開始剤の存在下に行う請求項 22 または 23 記載の製造方法。

20 【請求項 25】 重合開始剤が過硫酸カリウムである請求項 24 記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な高分子担体およびその製造法に関し、更に詳しくは、高分子材料の表層内部に磁性体または標識性物質を包埋してなる包埋型高分子担体およびその製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】磁性を有する粒子状の担体（以下これを「磁性粒子」と略称することがある）は、磁気テープ等の記録媒体に使用され、また、洗浄、捕集、分離の操作が極めて容易であるため様々な製剤技術及び診断技術に使用されている。この磁性粒子は主に、（1）磁性体を核として、その表面にエマルジョンを作成し重合する方法（特開昭 56-164503 号公報）、（2）粒子の表面に磁性体をコーティングさせる方法等により製造されている。

【0003】しかし、（1）の方法において合成される磁性粒子は、磁性体がポリマーによりコーティングされている形状で、核となる磁性体の粒子径の違いにより、大きさの異なる磁性粒子となる。このため、磁性粒子の大きさを均一に制御する方法は難しく、磁性体の粒子径が  $0.1 \sim 1.0\mu\text{m}$  の範囲内での大きさの制御は特に困難である。また、合成操作が非常に複雑である。一方、（2）の方法においては、担体表面に磁性体がコーティングされるが、磁性体を付着させているために、磁性体の解離が生じる。この解離を防ぐために様々な手法がとられているが、それによって担体表面の性質が、最初の性質と異なる場合が多いのが現状である。

50 【0004】上記の通り、従来の磁性粒子の製造法には

多くの問題点があり、より品質の優れた磁性粒子およびその製造法が求められている。

#### 【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決する、すなわち、磁性体が解離することなく、大きさが均一である等の特性の優れた磁性粒子およびその簡便な製造方法の提供を目的としてなされたものである。

#### 【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、高分子材料の表層内部に、高分子材料の物理化学的性質を利用して磁性体を包埋すれば、磁性粒子が簡便に製造でき、かくして製造された磁性を有する包埋型高分子担体は、粒径が均一であり、磁性体の解離がない等の優れた特性を有する磁性粒子であることを見出した。本発明はこの知見に基づき完成されたものである。

【 0 0 0 7 】すなわち本発明は、高分子材料の表層内部に磁性体または標識性物質を包埋してなる包埋型高分子担体を提供するものである。上記発明の好ましい態様によれば、高分子材料が合成高分子物質よりなる材料である上記担体；合成高分子物質がポリスチレンまたはスチレンーブタジエン共重合体である上記担体；高分子材料が球状体である上記担体；球状体の粒子径が  $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$  の範囲内である上記担体；磁性体または標識性物質が高分子材料の表層から  $2.5\%$  の範囲内に包埋されている上記担体；高分子担体が 2 官能性モノマーおよび／または多官能性モノマーの重合体により包含されてなる上記担体；2 官能性モノマーがマレイン酸である上記担体が提供される。

【 0 0 0 8 】また、本発明の別の態様により、高分子材料を、該高分子材料を膨潤させる性質を有する溶媒中で膨潤させ、膨潤した高分子材料に磁性体または標識性物質を導入し、その後当該溶媒を高分子材料の容積を膨潤させない性質を有する溶媒を用いて除去する工程を含む包埋型高分子担体の製造方法が提供される。

【 0 0 0 9 】上記発明の好ましい態様によれば、高分子材料が合成高分子物質よりなる材料である上記方法；合成高分子物質がポリスチレンまたはスチレンーブタジエン共重合体である上記方法；高分子材料を膨潤させる性質を有する溶媒がアルコール類、エステル類、ケトン類またはハロゲン化炭化水素類である上記方法；高分子材料を膨潤させない性質を有する溶媒が水である上記方法；高分子材料を膨潤させる性質を有する溶媒の温度が高分子材料のガラス転移温度  $\sim 5^{\circ}\text{C}$  の範囲内である上記方法；高分子材料を膨潤させない性質を有する溶媒の温度が  $0 \sim 10^{\circ}\text{C}$  の範囲内である上記方法が提供される。

【 0 0 1 0 】さらに、本発明の第 3 の態様により、高分子材料を溶媒中で該高分子材料のガラス転移温度付近まで加熱し、該加熱高分子材料に磁性体または標識体を導

入し、その後ガラス転移温度以下に冷却する工程を含む包埋型高分子担体の製造法が提供される。

【 0 0 1 1 】上記発明の好ましい態様によれば、高分子材料が合成高分子物質よりなる材料である上記方法；合成高分子物質がポリスチレン、スチレンーブタジエン共重合体である上記方法；溶媒が水である上記方法；加熱温度が  $80 \sim 120^{\circ}\text{C}$  の範囲内である上記方法；冷却温度が  $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$  の範囲内である上記方法が提供される。

【 0 0 1 2 】上記した 2 つの製造方法のさらに別の好ましい態様により、磁性体または標識体の導入を 2 官能性モノマーおよび／または多官能性モノマーの重合と同時に進行上記方法；2 官能性モノマーがマレイン酸である上記方法；重合を重合開始剤の存在下に行う上記方法；重合開始剤が過硫酸カリウムである上記方法が提供される。

#### 【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】本明細書において、「包埋」とは磁性体または標識性物質等の物質が高分子材料の表層に付着しているのではなく、ポリマー等によってコーティングされ、外界と完全に遮断されている状態でもなく、上記物質が高分子材料の表層内部にあり、外界と遮断されずに埋め込まれている状態を意味する。「膨潤」とは架橋された高分子材料（固体）が溶媒（液体）に浸されたとき、液体を吸収して体積を増大させ高分子材料の密度が変化する現象をいう。「ガラス転移」とはガラスを加熱したときに熱容量、熱膨脹率、力学緩和、誘電緩和などの物理化学的性質がある温度範囲で急激に変化する現象をいい、「ガラス転移温度」または「ガラス転移点」とはこの現象が起こる温度を意味する。「包含」とは、高分子材料の表層にオリゴマー程度の分子量の大きくない重合体が付着し、該付着重合体により高分子材料が包まれている状態を意味する。

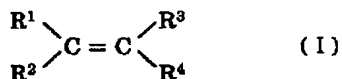
【 0 0 1 4 】以下、本発明の高分子担体およびその製造法について更に詳細に説明する。前記のとおり、本発明の高分子担体は高分子材料の表層内部に磁性体または標識性物質を包埋してなる包埋型高分子担体である。本発明の高分子担体において、磁性体または標識性物質は、高分子材料の表層内部に高分子材料を構成する分子のすきまに包埋されて存在する。包埋されている磁性体または標識性物質の包埋部位は特に制限はないが、通常高分子材料の表層から  $2.5\%$  の範囲内の部位、好ましくは表層から  $1.5\%$  の範囲内の部位が適当である。

【 0 0 1 5 】磁性体または標識性物質の高分子材料内への包埋量にも特に制限はなく、目的とする用途において、その機能を発揮しうる量であればいかなる分布量でも良い。用いうる高分子材料は、その表層内部に磁性体または標識性物質が包埋可能なものであればいかなる高分子材料でも良いが、通常溶媒で膨潤する性質および／またはガラス転移温度を持つ合成高分子物質よりなる材料が用いられる。

【0016】合成高分子物質としては、例えば、官能基を有する重合用モノマーの重合体、重合用モノマーの重合体、官能基を有する重合用モノマーと重合用モノマーとの重合体が挙げられる。官能基を有する重合用モノマーとしては、官能基、例えば、低級アルキル基で置換されていてもよいカルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、アミド基等を有し、かつ共役二重結合を有し重合体を形成しうるものであればいかなる化合物でもよく、例えば、下記式(I)：

【0017】

【化1】

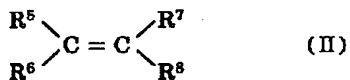


【0018】[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、少なくとも一つが基-COOR、基-NHR、基-SO<sub>3</sub>R及び基-CONH<sub>2</sub>(ここで、RはC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>を示し、nは0～5の整数を示す)から選ばれる基を示し、他は水素原子を示す。]で表される化合物が挙げられる。

【0019】上記式(I)で表される化合物としては、例えば、アクリル酸、アクリレート、アクリルアミド、スチレンスルホン酸等を挙げることができる。重合用モノマーとしては、共役二重結合を有し重合体を形成しうるもので、上記官能基を有しない化合物であればいかなる化合物でもよく、例えば、下記式(II)：

【0020】

【化2】

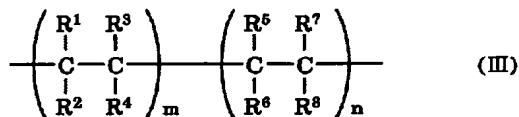


【0021】[式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ独立して、フェニル基又はビフェニル基等の少なくとも一つの共役二重結合をもつ基、ハロゲン原子又は水素原子を示す。]で表される化合物が挙げられる。上記式(II)で表される化合物としては、例えば、スチレン、ブタジエン、エチレン、塩化ビリニデン等を挙げることができる。

【0022】これらモノマーの重合体としては、下記式(III)：

【0023】

【化3】



【0024】[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、上記の通りであり、m又はnのいずれか一方が0であってもよい。]で表されるブロック単位を有する重合体、例えば、ポリスチレン、スチレン

ーブタジエン共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体等を挙げることができる。

【0025】本発明の高分子担体に用いられる上記高分子物質よりなる材料は、上記したモノマーを、それ自体既知の通常用いられる方法、例えば、塊状重合法、乳化重合法、シード(種)重合法、リープフリー重合法等により調製されたものである。

【0026】上記高分子材料の形状は特に制限されないが、好ましくは球状体のものが使用される。高分子材料の平均粒子径は、通常0.01～10μmであり、0.1～1μmがより好ましく、上記した方法によりモノマーを重合することにより、これらの形状および粒子径を有する高分子材料を調製することができる。

【0027】高分子材料に包埋されている磁性体としては、金属、例えば、鉄、フェライト、ニッケル、コバルト、クロムまたはこれらの金属とモリブデン、銅、バナジウム、マンガン、アルミニウム、チタニウム、亜鉛等のいずれか1種または2種以上の金属との合金；鉄酸化物、例えば、純Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、またはγ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、またはこれらと他の酸化物、例えば、コバルト、マンガン、亜鉛、バリウム、希土類等とを組合せた物質若しくはそれらの混合物；二酸化クロム等が挙げられる。また「標識性物質」としては、ユーロピウム、サマリウム、テルビウム等の希土類キレート、フィコシアニン、フィコエリスリン等のフィコピロプロテイン、フルオレセイン、テトラメチルローダミン、テキサスレッド、7-アミノ-4-メチルクマリン等の蛍光性物質；アクリジニウム誘導体、イソルミノール等の化学発光性物質；アルカリホスファターゼ、ペルオキシダーゼ等の酵素等が挙げられる。

【0028】上記磁性体または標識性物質の粒径は、通常10～1000Å、好ましくは10～500Åである。さらに、本発明の高分子担体は、2官能性モノマーおよび/または多官能性モノマーの水溶性重合体で包含されてなるものが好ましい。2官能性モノマー及び多官能性モノマーとしては、例えば、重合して水溶性の重合体を形成しうるものであればいかなる化合物でも良く、マレイン酸、エチレンイミン、ビスアクリルアミド、ビスアクリル酸メチル等が挙げられる。

【0029】高分子担体を包含するこれらモノマーの重合体の分子量は、通常500～20,000、好ましくは1,000～3,000程度が適当である。上記に詳述した本発明の高分子担体の製造方法には、特に制限がなく、高分子材料の表層内部に磁性体または標識性物質を包埋してなるものであれば、いかなる方法で製造されたものであっても良い。具体的には、例えば、下記

(A) 膨潤法、(B) 加熱法等により製造することができる。

【0030】(A) 膨潤法

本発明の高分子担体は、高分子材料を溶媒中で膨潤さ

せ、膨潤した高分子材料に磁性体または標識性物質を導入し、その後当該溶媒を高分子材料を膨潤させない性質を有する溶媒を用いて除去することにより製造することができる。

【0031】この製造法で用いられる高分子材料としては、溶媒中で膨潤する性質を有する高分子材料であれば特に制限はなく、いかなるものであっても良いが、前記した合成高分子物質（重合体）の中で、溶媒中で膨潤する性質を有する高分子物質、例えば、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体等の高分子物質よりなる前記形状および粒径を有する材料が好ましい。上記高分子物質は、それ自体既知の通常用いられる方法により、前記した方法により調製して使用するか、または市販品を用いることができる。

【0032】上記高分子材料を膨潤させる性質を有する溶媒（以下これを「溶媒1」と略称することがある）としては、有機溶媒、すなわち、アルコール類（ $C_nH_{2n+1}OH$ ,  $n=1\sim3$ ）、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等；ケトン類、例えば、アセトン、メチルイソブチルケトン等；エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル等；ハロゲン化炭化水素類、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等を挙げることができる。

【0033】また、高分子材料を膨潤させない性質を有する溶媒（以下これを「溶媒2」と略称することがある）としては、例えば、冷水、ジオキサン等が挙げられる。用いられる溶媒1の種類は、高分子材料と溶媒との物理化学的性質の適合性を考慮して、高分子材料が膨潤するが溶解に至らない組合せを適宜求めて決めることができる。例えば、高分子材料としてポリスチレンを使用する際には、溶媒1として、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルイソブチルケトン等が使用され、溶媒2として冷水を使用すればよい。

【0034】膨潤は、高分子材料に溶媒1を加えて、必要に応じて超音波を照射して、溶媒1中に高分子材料を分散させればよい。高分子材料に加える溶媒1の量は、高分子材料1重量部に対して、100～1000倍量程度が適当である。膨潤が完了するまでの分散時間は、溶媒1の温度によって決定され、温度が高ければ膨潤がより短時間で完了する。分散時間は、通常0.5～60分間、好ましくは1～5分間が適当である。また、溶媒1の温度は、通常5～10℃の低温から溶媒の沸点、好ましくは80～120℃が適当である。

【0035】上記の如く膨潤させた高分子材料に磁性体または標識性物質を加えて、混合液を攪拌する。磁性体または標識性物質の添加量は、磁性体の場合、高分子材料の総重量の80%程度が包埋される量、標識性物質の場合は、その大きさにもよるが、目安として10Åの大きさに200～300%が適当である。混合液の攪拌時間は、通常30～180分、好ましくは60～120

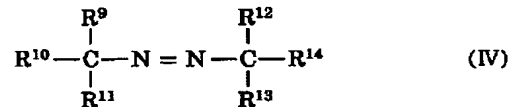
分、温度は、通常40～100℃、好ましくは50～60℃が適当である。

【0036】この時、好ましくは、前記した2官能性モノマーおよび／または多官能性モノマーを加え、さらに必要に応じて重合開始剤を加えて該モノマーを反応させて水溶性重合体を同時に生成させる。反応は、必要に応じて超音波の照射下で行っても良く、超音波の照射時間は30秒～10分間、好ましくは1～5分間が適当である。

【0037】用いる重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、下記式（IV）：

【0038】

【化4】



【0039】〔式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は、それぞれ独立して、少なくともその一つが親水性基— $N^+H_3C1^-$ を示し、他は水素原子を示す。〕で表される水溶性のアゾビス化合物等を挙げることができる。

【0040】重合開始剤の種類は、用いる2官能性および／または多官能性のモノマーの種類によって適宜決定される。例えば、2官能性モノマーとしてマレイン酸を用いる場合は、重合開始剤として過硫酸カリウムを用いるのが好ましい。重合開始剤の使用量はモノマー1モルに対して、通常0.001～0.1モル、好ましくは0.005～0.01モルが適当である。

【0041】次に、反応混合液に溶媒2、例えば冷水を加えて8時間～一昼夜振盪し、高分子材料から溶媒1を除去する。反応混合液に対する溶媒2の使用量は特に制限されないが、通常反応混合液1容量に対して溶媒2を10～1,000倍量、好ましくは100～200倍量加えるのが適当である。溶媒2の温度は、通常0～10℃、好ましくは0～5℃が適当である。溶媒2による処理は、必要に応じて振盪下で行い、処理時間は、通常10～36時間が適当である。

【0042】溶媒2で処理された反応混合液を遠心分離等の操作により高分子担体を含む固形状のペレットを得る。このペレットをpH3～6程度の酸性水および／またはリン酸緩衝液（0.1～0.5M程度）等を用いて、それ自体既知の通常用いられる手法で洗浄することにより、本発明の包埋型高分子担体を得ることができる。

【0043】かくして得られる高分子担体は、高分子材料の膨潤によりできる表層ポリマーのすき間に磁性体または標識物質がからみつき、溶媒2の処理により高分子材料が収縮し、磁性体または標識物質は高分子材料の表層内部に取り込まれた状態、すなわち包埋されて分布す

る構造を有するものとなる。さらに、2官能性モノマーおよび/または多官能性モノマーの重合を必要に応じて磁性体又は標識物質の添加を同時に行うことにより、高分子材料が該モノマーの重合体により包含された構造となる。また、高分子担体中の磁性体または標識性物質の包埋位置は表層から25%の範囲内となる。

#### 【0044】(B)加熱法

本発明の高分子担体は、高分子材料を溶媒中で該高分子材料のガラス転移温度付近まで加熱し、該加熱高分子材料に磁性体または標識体を導入し、その後ガラス転移温度以下に冷却することにより製造することができる。

【0045】この製造法に用いられる高分子材料としては、ガラス転移点を持つ高分子材料であれば特に制限はなく、如何なるものであっても良いが、前記した高分子材料の中で特に合成高分子物質（共重合体）であって、ガラス転移点を有するものよりなる材料、例えば、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体等の高分子物質よりなる前記形状および粒径を有する材料が好ましい。

【0046】ガラス転移点は、通常40~120℃、好ましくは80~100℃が適当である。溶媒としては、例えば、水、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。溶媒中での加熱温度は、高分子材料のガラス転移温度付近であり、ガラス転移温度を越えても良いが高分子材料が溶融しない温度であれば良く、通常40~120℃、好ましくは80~100℃の温度が用いられる。加熱時間は、高分子材料のガラス転移温度、溶媒の温度によって適宜決定されるが、通常1~15分間が適当である。

【0047】高分子材料に加える溶媒の量は、高分子材料1重量部に対して5~100倍量程度が適当である。溶媒中での加熱は必要に応じ超音波を照射しながら行っても良い。上記の如くガラス転移点付近まで加熱した高分子材料に、磁性体または標識性物質を加えて、混合液を攪拌する。磁性体または標識性物質の添加量は、前記膨潤法での量と同様である。また、混合液の攪拌時間は、上記加熱温度範囲に維持しながら、通常1~15分間、好ましくは3~5分間行うのが適当である。

【0048】この時、好ましくは、前記したと同様の方法で2官能性および/または多官能性モノマーを反応させて水溶性重合体を同時に生成させる。

【0049】次に、冷却は、冷水を加えて行う。冷水の添加量は、反応混合液1容量に対して10~1,000倍量であり、添加後、必要に応じて振盪しながら、10~36時間放置すれば良い。冷水および冷水添加後の反応液の温度は、通常0~10℃、好ましくは0~5℃が適当である。

【0050】更に、この混合液から、前記膨潤法と同様に高分子担体を回収、洗浄することにより、本発明の包埋型高分子担体を得ることができる。

【0051】かくして得られる高分子担体は、高分子材料の加熱によりできる表層ポリマーのすき間に磁性体または標識物質がからみつき、次に冷却することにより高分子材料が収縮し、磁性体または標識物質は高分子材料の表層内部に取り込まれた状態、すなわち包埋されて分布する構造を有するものとなる。さらに、2官能性モノマーおよび/または多官能性モノマーの重合を必要に応じて磁性体又は標識物質の添加と同時にすることにより、高分子材料が該モノマーの重合体により包含された構造となる。また、高分子担体中の磁性体または標識性物質の包埋位置は表層から25%の範囲内となる。

【0052】本発明の、高分子材料の表層内部に磁性体または標識体を包埋してなる包埋型高分子担体は、磁性体または標識体の解離がなく粒子が均一であり、良好な分散性を有する等の優れた特性を有しており、各種の用途に利用できる。例えば、磁性体を包埋してなる高分子担体は、磁気テープ等の記録媒体、分析用の分離剤、CD-ROMの塗布剤、DNAシーケンサー用の担体等に利用できる。

【0053】また、本発明の高分子担体は、診断技術分野、とりわけ免疫学的に活性物質の支持体として免疫分析に広く用いることができる。

#### 【0054】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。しかしながら、下記の実施例は本発明の具体的認識を得る一助としてみなすべきものであり、本発明の範囲を何等制限するものではない。

#### 【0055】実施例1

10%のポリスチレンラテックス（平均粒子径0.5μm、ゼラダイン社製。以下、「PS」と略記する）水分散液0.5mlを遠心分離して（19,000rpm、10分、4℃）、固形状のPSペレットを作製した。このPSペレットにメタノール5mlを加え、5分間超音波処理（SONIFER CELL DISTRIBUTOR；スミスクライン社製）して分散させた。

【0056】PSのメタノール分散液に、マレイン酸40mg、磁性体（平均粒子径0.03μm、マンガン-亜鉛-鉄；堺化学社製）20mgを加え、水溶性の重合開始剤である過硫酸カリウムを7mg添加した。この混合分散液に超音波（SONIFER CELL DISTRIBUTOR；スミスクライン社製）を1分間照射して、反応させた。反応後、この反応分散液に冷水40mlを加えて、一昼夜振盪した。

【0057】この分散液を遠心分離して（19,000rpm、10分、4℃）、固形状のペレットを作製した。このペレットを0.15Mリン酸緩衝液（pH7）20mlに分散し、一昼夜振盪してPSを洗浄することにより、磁性PSを得た。磁性PSを透過型電子顕微鏡で観察したところ、PSの表層内部に磁性体が均一に存在していることが確認された。



【0058】この磁性PS水分散液をキュベット（石英ガラス（高さ×幅×厚さ＝50×10×2mm））に入れ、キュベット外部に磁石を置いて分離性を確認したところ、1分以内に磁性PSは全てキュベットの内壁に引き寄せられ、キュベットは透明になった。

【0059】実施例2

10%のポリスチレンラテックス（平均粒子径0.5μm、ゼラダイン社製。以下、「PS」と略記する）水分散液0.5mlを遠心分離して（19,000rpm、10分、4℃）、固形状のPSペレットを作製した。このPSペレットに水5mlを加え、5分間超音波処理（SONIFER CELL DISTRIPTOR；スミスクライン社製）して分散させた。

【0060】PSの水分散液の温度を95℃にして、マレイン酸40mg、磁性体（平均粒子径0.03μm、マンガン-亜鉛-鉄；堺化学社製）20mgを加え、水溶性の重合開始剤である過硫酸カリウムを7mg添加した。この混合分散液に超音波（SONIFER CELL DISTRIPTOR；スミスクライン社製）を1分間照射して、反応させた。反応後、この反応分散液に冷水（4℃）40mlを加えて、一昼夜70℃で振盪した。

【0061】この分散液を遠心分離して（19,000rpm、10分、4℃）、固形状のペレットを作製した。このペレットを低温水（pH5.5、4℃）20mlに分散し、一昼夜振盪してPSを洗浄し、再度遠心分離して（19,000rpm、10分、4℃）、固形状のペレットを作製した。このペレットを0.15Mリン酸緩衝液（pH7）20mlに分散し、8時間振盪して、磁性PSを得た。

【0062】磁性PSを走査型電子顕微鏡で観察したところ、PSの表層内部に磁性体が均一に存在していることが確認された。この磁性PS水分散液をキュベット〔石英ガラス（h×w×d＝50×10×2mm）〕に入れ、キュベット外部に磁石を置いて分離性を確認したところ、1分以内に磁性PSは全てキュベットの内壁に引き寄せられ、キュベットは透明になった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C08L 101/00

// G01N 33/545

識別記号

L T B

庁内整理番号

F I

C08L 101/00

G01N 33/545

技術表示箇所

L T B

Z